

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
5 juin 2003 (05.06.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/045886 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C07C 51/16, 57/05, B01J 23/00

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/04089

(22) Date de dépôt international :
28 novembre 2002 (28.11.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/15524 30 novembre 2001 (30.11.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATO-
FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DUBOIS,
Jean-Luc [FR/FR]; 190, rue du Coteau, F-69390 Millery
(FR). SERREAU, Stéphanie [FR/FR]; 25bis, rue de la
Sarraz, F-69600 Oullins (FR). JACQUEL, Julien [FR/FR];
105, route de Creutzwald, F-57880 Ham sous Varsberg
(FR).

(74) Mandataires : POCHART, François etc.; Cabinet
Hirsch-Pochart, 34, rue de Bassano, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US
seulement

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ACRYLIC ACID FROM PROPANE IN THE ABSENCE OF MOLECULAR OXYGEN

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'ACIDE ACRYLIQUE A PARTIR DE PROPANE ET EN L'ABSENCE D'OXY-
GENE MOLECULAIRE

(57) Abstract: The invention concerns a method for producing acrylic acid from propane in the absence of molecular oxygen. Said method is characterized in that it consists in passing a gas mixture free of molecular oxygen and comprising propane, water vapour, as well as, optionally, an inert gas, over a catalyst including molybdenum, vanadium, tellurium, oxygen and at least another element X selected among niobium, tantalum, tungsten, titanium, aluminium, zirconium, chromium, manganese, iron, ruthenium, cobalt, rhodium, nickel, palladium, platinum, antimony, bismuth, boron, indium and cerium, and on a co-catalyst of formula (II): $\text{Mo}_i\text{Bi}_j\text{Fe}_k\text{Co}_l\text{Ni}_m\text{K}_n\text{Sb}_p\text{Ti}_q\text{Si}_r\text{Ca}_s\text{Nb}_t\text{Te}_u\text{Pb}_v\text{W}_w\text{Cu}_n$. The invention also concerns a solid catalytic composition comprising said catalyst and co-catalyst and the use of said composition for producing acrylic acid from propane.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de production d'acide acrylique à partir de propane en l'absence d'oxygène moléculaire. Selon ce procédé, on fait passer un mélange gazeux dépourvu d'oxygène moléculaire et comprenant du propane, de la vapeur d'eau, ainsi que, le cas échéant, un gaz inerte, sur un catalyseur comprenant du molybdène, du vanadium, du tellure, de l'oxygène et au moins un autre élément X choisi parmi le niobium, le tantale, le tungstène, le titane, l'aluminium, le zirconium, le chrome, le manganèse, le fer, le ruthénium, le cobalt, le rhodium, le nickel, le palladium, le platine, l'antimoine, le bismuth, le bore, l'indium et le cerium, ainsi que sur un co-catalyseur de formule (II) $\text{Mo}_i\text{Bi}_j\text{Fe}_k\text{Co}_l\text{Ni}_m\text{K}_n\text{Sb}_p\text{Ti}_q\text{Si}_r\text{Ca}_s\text{Nb}_t\text{Te}_u\text{Pb}_v\text{W}_w\text{Cu}_n$. (II). L'invention concerne également une composition solide catalytique comprenant lesdits catalyseur et co-catalyseur ainsi que l'utilisation de cette composition dans la fabrication d'acide acrylique à partir du propane.

WO 03/045886 A2

PROCEDE DE FABRICATION D'ACIDE ACRYLIQUE À PARTIR DE PROPANE
ET EN L'ABSENCE D'OXYGENE MOLÉCULAIRE

5 La présente invention concerne la production d'acide acrylique à partir de propane en l'absence d'oxygène moléculaire.

10 Il est connu, d'après la demande de brevet européen n° 608 838, de préparer un acide carboxylique insaturé, tel que l'acide acrylique, à partir d'un alcane tel que le propane, en soumettant cet alcane à une réaction d'oxydation catalytique en phase vapeur éventuellement dépourvue d'oxygène moléculaire et en présence d'un catalyseur contenant un oxyde mixte de
15 métaux comprenant essentiellement du molybdène, du vanadium, du tellure, de l'oxygène et au moins un autre élément X choisi parmi le niobium, le tantale, le tungstène, le titane, l'aluminium, le zirconium, le chrome, le manganèse, le fer, le ruthénium, le cobalt, le rhodium, le nickel, le palladium, le
20 platine, l'antimoine, le bismuth, le bore l'indium et le cerium, les proportions de ces éléments satisfaisant aux conditions suivantes :

$$\begin{aligned} &0,25 < r_{Mo} < 0,98 \\ &0,003 < r_V < 0,5 \\ 25 \quad &0,003 < r_{Te} < 0,5 \\ &0,003 < r_X < 0,5 \end{aligned}$$

30 dans lesquelles r_{Mo} , r_V , r_{Te} et r_X représentent respectivement les fractions molaires de Mo, V, Te et X, par rapport à la somme des nombres de moles de tous les éléments du catalyseur, à l'exception de l'oxygène.

 Ce procédé a pour inconvénient majeur de produire de l'acide propionique comme sous-produit. Cet acide pose des problèmes dans certaines applications de l'acide acrylique lorsqu'il est présent en trop grande quantité.

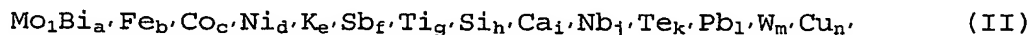
35 L'invention a donc pour but de diminuer la production d'acide propionique dans un tel procédé.

Ainsi, l'invention a pour objet un procédé tel que celui qui vient d'être décrit mais dans lequel on fait en outre passer le mélange gazeux sur un co-catalyseur.

L'invention a donc plus précisément pour objet un procédé
5 de fabrication de l'acide acrylique à partir de propane, dans lequel on fait passer un mélange gazeux dépourvu d'oxygène moléculaire et comprenant du propane, de la vapeur d'eau, ainsi que, le cas échéant, un gaz inerte, sur un catalyseur comprenant du molybdène, du vanadium, du tellure, de l'oxygène
10 et au moins un autre élément X choisi parmi le niobium, le tantale, le tungstène, le titane, l'aluminium, le zirconium, le chrome, le manganèse, le fer, le ruthénium, le cobalt, le rhodium, le nickel, le palladium, le platine, l'antimoine, le bismuth, le bore, l'indium et le cerium, pour oxyder le
15 propane selon la réaction rédox (1) suivante :



ce procédé se caractérisant en ce que l'on fait également
20 passer le mélange gazeux sur un co-catalyseur de formule (II)



dans laquelle :

- 25 - a' est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- c' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- d' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- e' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- 30 - f' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- g' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- h' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- i' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- j' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- 35 - k' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- l' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- m' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ; et

- n' est compris entre 0 et 1, bornes incluses.

Un tel procédé permet donc de réduire fortement le rapport acide propionique/acide acrylique en sortie de réacteur.

5 En outre, il diminue également la formation d'acétone, qui est aussi un sous-produit de la fabrication d'acide acrylique à partir de propane.

L'invention a pour autre objet une composition solide catalytique comprenant :

- 10 a) le catalyseur tel qu'il a été défini ci-dessus ; ainsi que
b) le co-catalyseur tel qu'il a été défini ci-dessus.

15 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention vont maintenant être décrits en détail dans l'exposé qui suit.

EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTION

Le co-catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention répond à la formule (II) indiquée ci-dessus.

20 Les oxydes des différents métaux entrant dans la composition de l'oxyde mixte de formule (II) peuvent être utilisés comme matières premières dans la préparation de cette composition, mais les matières premières ne sont pas limitées aux oxydes ; comme autres matières premières, on peut citer :

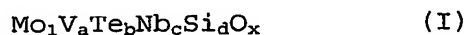
- 25 - dans le cas du molybdène, le molybdate d'ammonium, le paramolybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, l'acide molybdique, les halogénures ou oxyhalogénures de molybdène tels que MoCl_5 , les composés organométalliques du molybdène comme les alkoxydes de molybdène tels que $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$, le molybdényle d'acétylacétone ;
30 - dans le cas du vanadium, le métavanadate d'ammonium, les halogénures ou oxyhalogénures de vanadium tels que VCl_4 , VCl_5 ou VOCl_3 , les composés organométalliques du vanadium comme les alkoxydes de vanadium tels que
35 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$;

- dans le cas du niobium, l'acide niobique, $\text{Nb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5$, le tartrate de niobium, l'hydrogéo-oxalate de niobium, le niobiate d'oxotrioxalatoammonium $\{(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}$, l'oxalate de niobium et d'ammonium, l'oxalate de niobium et de tartrate, les halogénures ou oxyhalogénures de niobium tels que NbCl_3 , NbCl_5 et les composés organométalliques du niobium comme les alkoxydes de niobium tels que $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$, $\text{Nb}(\text{O}-n\text{-Bu})_5$;
 - dans le cas du nickel, du cobalt, du bismuth, du fer ou du potassium, les nitrates correspondants ;
- et, d'une manière générale, tous les composés susceptibles de former un oxyde par calcination, à savoir, les sels métalliques d'acides organique, les sels métalliques d'acides minéraux, les composés métalliques complexes, etc.
- La source de silicium est généralement constituée de silice colloïdale.
- Conformément à des modes de réalisation particuliers, on peut préparer des compositions solides de formule (II) en mélangeant sous agitation des solutions aqueuses d'acide niobique, d'heptamolybdate d'ammonium, de métavanadate d'ammonium, d'acide tellurique, en ajoutant de préférence de la silice colloïdale, puis en précalcinant sous air à environ 300°C et en calcinant sous azote à environ 600°C.
- De préférence, dans le co-catalyseur de formule (II) :
- a' est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ;
 - b' est compris entre 0,2 et 1,6, bornes incluses ;
 - c' est compris entre 0,3 et 1,6, bornes incluses ;
 - d' est compris entre 0,1 et 0,6, bornes incluses ;
 - e' est compris entre 0,006 et 0,01, bornes incluses.
 - f' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
 - g' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
 - h' est compris entre 0,01 et 1,6, bornes incluses ;
 - i' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
 - j' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
 - k' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
 - l' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;

- m' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ; et
- n' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses.

5 Selon un mode de réalisation de l'invention, le catalyseur est tel que celui utilisé dans le procédé de la demande de brevet européen n° 608 838 précitée, et en particulier, le catalyseur de formule $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_n$, dont la préparation est décrite dans l'exemple 1 de cette demande de brevet.

10 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le catalyseur répond à la formule (I) suivante :



15 dans laquelle :

- a est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- c est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- d est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ; et
- 20 - x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation,
Avantageusement :
 - a est compris entre 0,09 et 0,8, bornes incluses ;
 - b est compris entre 0,04 et 0,6, bornes incluses ;
 - 25 - c est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ; et
 - d est compris entre 0,4 et 1,6, bornes incluses.

Un tel catalyseur peut être préparé de la même manière que le co-catalyseur de formule (II) et à partir des mêmes matières premières avec en outre comme source de tellure, l'oxyde de tellure, l'acide tellurique ou, d'une manière générale, tous les composés susceptibles de former un oxyde de tellure par calcination, à savoir, les sels métalliques d'acides organique, les sels métalliques d'acides minéraux, les composés métalliques complexes, etc.

35

Selon l'invention, la fabrication de l'acide acrylique est réalisée en faisant passer un mélange gazeux dépourvu

d'oxygène moléculaire et comprenant du propane et de la vapeur d'eau, ainsi que, le cas échéant, un gaz inerte, sur un catalyseur et un co-catalyseur tels qu'ils ont été définis ci-dessus, pour conduire la réaction rédox (1) telle qu'indiquée ci-dessus.

Le rapport massique du catalyseur au co-catalyseur est généralement supérieur à 0,5 et de préférence d'au moins 1.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le catalyseur et le co-catalyseur se situent dans le même réacteur. Ainsi, la réaction rédox est mise en œuvre en une seule étape.

Le catalyseur et le co-catalyseur peuvent se présenter sous la forme d'une composition solide catalytique.

Ils peuvent être chacun sous la forme de grains, les grains de catalyseur et de co-catalyseur étant mélangés avant la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Le catalyseur et le co-catalyseur peuvent aussi se présenter sous la forme d'une composition solide catalytique composée de grains dont chacun comprend à la fois le catalyseur et le co-catalyseur.

Généralement, la réaction rédox (1) est conduite à une température de 200 à 500°C, de préférence de 250 à 450°C, plus préférentiellement encore, de 350 à 400°C.

La pression est généralement de $1,01 \cdot 10^4$ à $1,01 \cdot 10^6$ Pa (0,1 à 10 atmosphères), de préférence de $5,05 \cdot 10^4$ à $5,05 \cdot 10^5$ Pa (0,5-5 atmosphères).

Le temps de séjour est généralement de 0,01 à 90 secondes, de préférence, de 0,1 à 30 secondes.

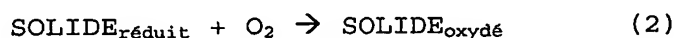
Le rapport en volume propane/vapeur d'eau dans la phase gazeuse n'est pas critique et peut varier dans de larges limites.

De même, la proportion de gaz inerte, qui peut être de l'hélium, du krypton, un mélange de ces deux gaz, ou bien de l'azote, du dioxyde de carbone, etc., n'est pas non plus critique et peut aussi varier dans de larges limites.

Comme ordre de grandeur des proportions du mélange de départ, on peut citer le ratio suivant (en volumes) :

propane/inerte(He-Kr)/H₂O (vapeur):10-20/40-50/40-50

5 Au cours de la réaction rédox (1), la composition solide subit une réduction et, en général, une perte progressive de son activité. C'est pourquoi, une fois que la composition solide est au moins partiellement passée à l'état réduit, on conduit la régénération de ladite composition solide selon la
10 réaction (2) :



par chauffage en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de
15 l'oxygène à une température de 250 à 500°C, pendant le temps nécessaire à la réoxydation de la composition solide.

On met en général le procédé en œuvre jusqu'à ce que le taux de réduction de la composition solide soit compris entre 10 et 40%.

20 Ce taux de réduction peut être surveillé au cours de la réaction par la quantité de produits obtenus. On calcule alors la quantité d'oxygène équivalente. On peut aussi le suivre par l'exothermicité de la réaction.

Après la régénération, qui peut être effectuée dans des
25 conditions de température et de pression identiques ou différentes de celles de la réaction rédox, la composition solide retrouve une activité initiale et peut être utilisée dans un nouveau cycle de réaction.

30 On peut conduire la réaction rédox (1) et la régénération dans un réacteur classique, tel qu'un réacteur à lit fixe, un réacteur à lit fluidisé ou un réacteur à lit transporté.

On peut donc conduire la réaction rédox (1) et la régénération dans un dispositif à deux étages, à savoir un
35 réacteur et un régénérateur qui fonctionnent simultanément et dans lesquels alternent périodiquement deux charges de composition solide ; on peut également conduire la réaction

rédox (1) et la régénération dans un même réacteur en alternant les périodes de réaction et de régénération.

De préférence, la réaction rédox (1) et la régénération sont effectuées dans un réacteur à lit de catalyseur transporté.

On peut utiliser un mode de fonctionnement à un seul passage ou avec recyclage.

Selon un mode de réalisation préféré, le propylène produit comme produit secondaire et/ou le propane n'ayant pas réagi sont recyclés (ou renvoyés) à l'entrée du réacteur, c'est-à-dire qu'ils sont réintroduits à l'entrée du réacteur, en mélange ou parallèlement avec le mélange de départ de propane, de vapeur d'eau et le cas échéant de gaz inerte(s).

Exemples

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Dans les formules indiquées dans les exemples 1 à 3, x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation.

Les sélectivités et rendements sont définis comme suit :

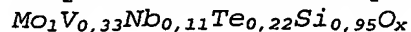
$$\text{Sélectivité(\%)} = \frac{\text{Nombre de moles d'acide acrylique formées}}{\text{Nombre de moles de propane ayant réagi}} \times 100$$

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{\text{Nombre de moles d'acide acrylique formées}}{\text{Nombre de moles de propane introduites}} \times 100$$

Les sélectivités et rendements relatifs aux autres composés sont calculées de manière similaire.

Exemple 1

Préparation du catalyseur A de formule



a) Préparation d'une solution de niobium

Dans un bécher de 5 l, on introduit 640 g d'eau distillée puis 51,2 g d'acide niobique (soit 0,304 moles de niobium). On

ajoute ensuite 103,2 g (0,816 mole) d'acide oxalique dihydraté.

Le rapport molaire acide oxalique/niobium est donc de 2,69.

5 On chauffe la solution obtenue précédemment à 60°C pendant 2 heures, en couvrant pour éviter l'évaporation et en agitant. On obtient ainsi une suspension blanche que l'on laisse refroidir sous agitation jusqu'à 30°C, ce qui dure environ 2 heures.

10

b) Préparation d'une solution de Mo, V et Te

Dans un bécher de 5 l, on introduit 2120 g d'eau distillée, 488 g d'heptamolybdate d'ammonium (soit 2,768 moles de molybdène), 106,4 g de métavanadate d'ammonium NH_4VO_3 (soit 15 0,912 mole de vanadium) et 139,2 g d'acide tellurique (fournisseur : FLUKA) (soit 0,608 mole de tellure).

On chauffe la solution obtenue précédemment à 60°C pendant 1 heure et 20 minutes, en couvrant pour éviter l'évaporation et en agitant. On obtient ainsi une solution limpide rouge que 20 l'on laisse refroidir sous agitation jusqu'à 30°C, ce qui dure environ 2 heures.

c) Introduction de la silice

393,6 g de silice Ludox (contenant 40% en poids de silice, 25 fournie par la société Dupont) sont introduits sous agitation dans la solution de Mo, V et Te préparée précédemment. Cette dernière conserve sa limpidité et sa coloration rouge.

On ajoute ensuite la solution de niobium préparée précédemment. On obtient ainsi un gel orange fluo au bout de 30 quelques minutes d'agitation. On sèche alors par atomisation cette solution. L'atomiseur utilisé est un atomiseur de laboratoire (ATSELAB de la société Sodeva). L'atomisation se déroule sous atmosphère d'azote (afin d'éviter toute oxydation et toute combustion intempestive de l'acide oxalique présent 35 dans la barbotine).

Les paramètres de marche sont globalement :

- débit d'azote de l'ordre de 45 Nm³/h ;

10

- débit de barbotine de l'ordre de 500 g/h ;
- température d'entrée des gaz comprise entre 155°C et 170°C ;
- température de sortie des gaz comprise entre 92°C et 100°C.

On met ensuite le produit récupéré (355,2 g), qui présente une granulométrie inférieure à 40 microns à l'étuve à 130°C pendant une nuit, dans un plateau téflonné.

On obtient ainsi 331 g de produit sec.

d) Calcination

Les précalcinations et calcinations ont été faites sous flux d'air et d'azote dans des capacités en acier. Ces capacités sont directement installées dans des fours à moufles et l'alimentation en air se fait par la cheminée. Un puits thermométrique interne permet un juste contrôle de la température. Le couvercle est utile pour éviter un retour d'air vers le catalyseur.

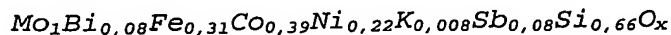
Tout d'abord, on précalcine les 331 g du précurseur obtenu précédemment pendant 4 heures à 300°C sous flux d'air de 47,9 ml/min/g de précurseur.

Le solide obtenu est ensuite calciné pendant 2 heures à 600°C sous un flux d'azote de 12,8 ml/min/g de solide.

On obtient ainsi le catalyseur A.

Exemple 2

Préparation du co-catalyseur B de formule



On prépare une solution A en dissolvant 79,7 g d'heptamoblydate d'ammonium dans 220,3 g d'eau à température ambiante, sous agitation, pendant 5 minutes.

On obtient ainsi une solution incolore A.

On prépare une solution B en dissolvant 51,5 g de nitrate de cobalt et 0,3327 g de nitrate de potassium dans 55 g d'eau à température ambiante, sous agitation, pendant 5 minutes.

On obtient ainsi une solution pourpre B.

On prépare une solution C en dissolvant 56,4 g de nitrate de fer, 19,3 g de nitrate de bismuth et 28,6 g de nitrate de nickel dans 85,1 g d'eau de la façon suivante : on introduit les nitrates dans une petite quantité d'eau, on ajoute 4,4 g d'acide nitrique à 68%, puis on ajoute le reste d'eau. On agite pendant 30 à 45 minutes.

On obtient ainsi une solution verte C.

On prépare une solution D en dissolvant 44,5 g de silice LUDOX AS40 dans 16,4 g d'eau distillée à température ambiante, sous agitation.

On obtient ainsi une solution D.

Ensuite, on verse la solution B dans la solution A et on agite pendant 10 minutes. Puis, on ajoute 5,9 g de trioxyde d'antimoine et la solution C en 10 minutes.

Enfin, on ajoute la solution D en 10 minutes suivie de 16,2 g d'ammoniaque (à 28% en poids) pour ramener le pH de la solution à 2,3.

Tout en poursuivant l'agitation on augmente la température jusqu'à 70°C et on maintient à cette température pendant 90 minutes.

On effectue ensuite une évaporation sous vide avec bain-marie et sous agitation, jusqu'à l'obtention d'un gel épais. Le séchage du précurseur est ensuite terminé à l'étuve à 130°C pendant 24 heures. On récupère ainsi 158,3 g de précurseur sec. La calcination se fait sous air (47 ml/min/g de précurseur) selon la programmation suivante :

- montée en température de 2°C/min jusqu'à 320°C ;
- palier à 320°C pendant 2 heures ;
- montée en température de 2°C/min jusqu'à 540°C ;
- palier à 540°C pendant 999 minutes (16,7 heures).

On obtient ainsi 23,9 g de co-catalyseur B.

Exemple 3

Préparation du co-catalyseur C de formule

$MO_1Bi_{0,08}Fe_{0,31}Co_{0,39}Ni_{0,22}K_{0,008}Ti_{0,04}Si_{0,08}O_x$

a) Préparation du précurseur

Une solution de 7970,0 g d'heptamolybdate d'ammonium dans 22000 g d'eau distillée est ajoutée, dans un mélangeur, à une solution de 5151 g de nitrate de cobalt hexahydrate et de 33,0 g de nitrate de potassium dans 5000 g d'eau. La solution
5 résultante est agitée pendant 10 minutes à température ambiante. On y verse ensuite 127,6 g de TiO_2 de granulométrie inférieure à 1 micron. Puis, en 10 minutes, on ajoute une solution constituée de :

- 5637 g de nitrate ferrique non hydraté,
- 10 - 1920 g de nitrate de bismuth pentahydrate,
- 2859 g de nitrate de nickel hexahydrate,
- 417 g d'acide nitrique à 68% et
- 8500 g d'eau distillée.

Pour terminer, on introduit, en 5 minutes, 594 g d'une
15 solution de silice colloïdale à 30% en poids de silice dans 1500 g d'eau distillée.

Le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante. Ensuite, la température est progressivement augmentée jusqu'à 70°C. Le mélange est maintenu sous agitation
20 à cette température pendant 90 minutes. Puis, le chauffage et l'agitation sont arrêtés et on laisse le mélange refroidir jusqu'à la température ambiante. Le mélange contient environ 33% en poids de matières solides et son pH est inférieur à 1. Le mélange est ensuite micronisé dans un broyeur à billes
25 jusqu'à l'obtention de particules dont la taille moyenne est inférieure à 2 microns.

b) Préparation d'une solution d'acide polysilicique (APS) à 6% en poids de silice

30 On prépare cette solution en diluant 1091 g d'une solution de silicate de sodium (360 g de silice) avec 4909 g d'eau distillée. Cette solution est mélangée pendant quelques minutes ; le pH de ce mélange est d'environ 12. Ensuite, sous une agitation énergique, on ajoute une résine échangeuse de
35 cations sulfonique commercialisée par la société Dow Chemicals sous la marque DOWEX Monosphère 650C (H), jusqu'à ce que le pH du mélange soit compris entre 2,5 et 3. Ensuite, la résine est

filtrée et le filtrat est stocké dans de la glace et doit être utilisé dans l'heure suivante pour préparer une suspension précurseur-solution d'APS en vue de l'atomisation.

5 c) Préparation et atomisation de la suspension précurseur-solution d'APS

1110 g de la solution d'APS à 6% de silice (obtenue à l'étape précédente) sont ajoutés à 2000 g du mélange de précurseur micronisé et le tout est maintenu sous agitation
10 dans de la glace. La suspension résultante, qui contient 22,7 % de solides a un pH de $1 \pm 0,1$. Cette suspension est atomisée à une vitesse d'environ 200 ml/min, avec une pression de buse de 0,3 bar et une température de chambre de 390°C, de façon à obtenir des microsphères poreuses, utilisables dans le
15 procédé rédox, en lit transporté.

d) Calcination

Les microsphères recueillies sous la chambre de l'atomiseur sont calcinées dans un four en chauffant de la
20 température ambiante à 90°C en 1 heure, en maintenant la température à 90°C pendant 2 heures, puis en chauffant à 300°C en 2 heures, en maintenant la température à 300°C pendant 5 heures, puis en chauffant à 550°C en 2 heures et en maintenant la température à 550°C pendant 6 heures.
25 On obtient ainsi le co-catalyseur C désiré.

Exemple 4

a) Mode opératoire

Le mode opératoire mis en œuvre est détaillé ci-après.

30 On charge dans un réacteur vertical, du bas vers le haut, une première hauteur de 1 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,62 mm de diamètre, une seconde hauteur de 1 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,125 mm de diamètre et 5 g de catalyseur sous forme de
35 particules de 0,02 à 1 mm, puis une troisième hauteur de carbure de silicium sous forme de particules de 1,19 mm de diamètre.

Le réacteur est ensuite chauffé à 250°C et le vaporisateur à 200°C. L'amorçage électrique de la pompe à eau est activé.

Une fois que le réacteur et le vaporisateur ont atteint les températures indiquées ci-dessus, on active la pompe à eau et on fait monter la température du réacteur à 380°C et on attend 30 minutes pour que le point chaud soit stabilisé.

Puis, de l'oxygène est introduit en 10 impulsions de 23 secondes chacune pour bien oxyder le catalyseur. Le catalyseur est considéré comme totalement oxydé lorsque la température du point chaud s'est stabilisée, c'est-à-dire quand il n'y a plus d'exothermie due à la réaction (en suivant la température du catalyseur mesurée au moyen d'un thermocouple placé dans le lit catalytique, on peut voir les fluctuations de température en fonction des impulsions).

Pour ce qui est de la production d'acide acrylique proprement dite, un bilan rédox est composé de 60 cycles rédox. Un cycle rédox représente :

- 9,5 ou 12 secondes de propane, selon le cas, dans un flux continu d'hélium-krypton/eau,
- 45 secondes de flux continu d'hélium- krypton/eau,
- 20 secondes d'oxygène dans un flux continu d'hélium-krypton/eau,
- 45 secondes de flux continu d'hélium-krypton/eau.

Pendant le bilan, quatre prélèvements liquides sont faits, chacun représentant 15 cycles. On effectue aussi 4 prélèvements de gaz à l'aide de poches à gaz, chaque prélèvement représentant environ 15 cycles.

Chaque petit flacon laveur (de 25 ml de contenance et rempli de 20 ml d'eau) est équipé d'une poche à gaz, et lorsque l'on connecte le flacon à la sortie du réacteur (dès que le liquide fait des bulles), la poche est ouverte et le chronomètre est déclenché.

Pour vérifier l'état d'oxydation du catalyseur, une nouvelle série de 10 impulsions de 23 secondes d'oxygène est effectuée. Elle montre que l'état d'oxydation du solide a été maintenu pendant le bilan.

Les effluents liquides sont analysés sur un chromatographe HP 6890, après avoir effectué un étalonnage spécifique.

Les gaz sont analysés pendant le bilan sur un chromatographe micro-GC Chrompack.

5 Un dosage de l'acidité est effectué sur chaque flacon pour déterminer le nombre exact de moles d'acide produites au cours de chaque micro-bilan et valider les analyses chromatographiques.

10 Le résultat final qui est rendu correspond à la moyenne des micro-bilans effectués sur les 4 flacons laveurs et les 4 poches à gaz.

b) Résultats

b1) Tests T1 et T2

15 Un premier test T1 a été effectué avec 5 g du catalyseur A. La durée des impulsions de propane avait été ajustée à environ 9,5 s, en réglant le temps d'ouverture du débitmètre massique. Le nombre de moles de propane envoyé sur le catalyseur est ainsi prédéterminé. On procède comme décrit
20 plus haut. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 1.

Un deuxième test T2 a été effectué, en chargeant dans le réacteur, au lieu des 5 g de catalyseur A, un mélange mécanique de 5 g de catalyseur A et 5 g de co-catalyseur B.
25 Les paramètres de fonctionnement étaient identiques. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 1 suivant.

Test	T1		T2	
Catalyseur	5 g de A		5 g de A	
Co-catalyseur	-		5 g de B	
Perte de charge (bars)	0,18		0,40	
Durée des impulsions (s)	9,5		9,5	
	Rend. (%)	Sélec. (%)	Rend. (%)	Sélec. (%)
Acide acrylique	10,5	59,6	10,5	49,3
Acide acétique	1,05	5,96	1,39	6,54
Acroléine	0,00	0,00	0,07	0,31
Acétone	0,17	0,98	0,06	0,29
Acide propionique	0,08	0,45	0,02	0,10
Alcool allylique	0,00	0,00	0,00	0,00
Acrylate d'allyle	0,00	0,00	0,00	0,00
Propanaldéhyde	0,00	0,00	0,00	0,00
Acétaldéhyde	0,00	0,00	0,00	0,00
CO	1,37	7,78	3,46	16,3
CO ₂	1,27	7,22	3,59	16,9
Propylène	3,17	18,0	2,20	10,3
Propane	77,1		73,8	
Bilan carbone (%)	94,7		95,1	
Rapport acides propionique/ acrylique	0,75 %		0,20%	
Rapport acétone/acide acrylique	1,64 %		0,59%	

On constate donc que l'ajout du co-catalyseur permet de réduire le rapport acide propionique/acide acrylique de 0,75%
5 à 0,20%.

En outre, le rapport acétone/acide acrylique chute de 1,64% à 0,59%.

b2) Tests T3 et T4

5 Un troisième test T3 a été effectué avec 5 g du catalyseur A. La durée des impulsions de propane avait été ajustée à environ 12 s, en réglant le temps d'ouverture du débitmètre massique. Le nombre de moles de propane envoyé sur le catalyseur est ainsi prédéterminé. On procède comme décrit
10 plus haut. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 2.

 Un quatrième test T4 a été effectué, en chargeant dans le réacteur, au lieu des 5 g de catalyseur A, un mélange mécanique de 5 g de catalyseur A et 5 g de co-catalyseur C.
15 Les paramètres de fonctionnement étaient identiques. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 2 suivant.

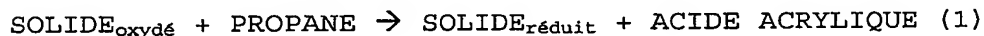
Test	T3		T4	
Catalyseur	5 g de A		5 g de A	
Co-catalyseur	-		5 g de C	
Perte de charge (bars)	0,25		0,35	
Durée des impulsions (s)	12		12	
	Rend. (%)	Sélec. (%)	Rend. (%)	Sélec. (%)
Acide acrylique	10,7	51,4	11,3	45,0
Acide acétique	0,99	4,73	1,16	4,62
Acroléine	0,09	0,42	0,02	0,09
Acétone	0,12	0,56	0,04	0,17
Acide propionique	0,04	0,18	0,01	0,04
Alcool allylique	0,00	0,00	0,00	0,00
Acrylate d'allyle	0,00	0,00	0,00	0,00
Propanaldéhyde	0,00	0,00	0,00	0,00
Acétaldéhyde	0,00	0,00	0,00	0,00
CO	3,15	15,1	5,78	22,9
CO ₂	2,67	12,8	5,30	21,0
Propylène	3,09	14,8	1,55	6,15
Propane	76,5		72,4	
Bilan carbone (%)	97,3		97,6	
Rapport acides propionique/ acrylique	0,35 %		0,09%	
Rapport acétone/acide acrylique	1,09 %		0,38%	

On constate donc que l'ajout du co-catalyseur permet de réduire le rapport acide propionique/acide acrylique de 0,35% à 0,09%.

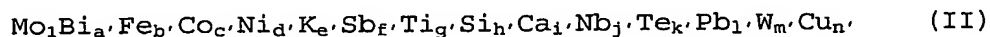
En outre, le rapport acétone/acide acrylique chute de 1,09% à 0,38%.

REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé de fabrication de l'acide acrylique à partir de propane, dans lequel on fait passer un mélange gazeux dépourvu d'oxygène moléculaire et comprenant du propane, de la vapeur d'eau, ainsi que, le cas échéant, un gaz inerte, sur un catalyseur comprenant du molybdène, du vanadium, du tellure, de l'oxygène et au moins un autre élément X choisi
10 parmi le niobium, le tantale, le tungstène, le titane, l'aluminium, le zirconium, le chrome, le manganèse, le fer, le ruthénium, le cobalt, le rhodium, le nickel, le palladium, le platine, l'antimoine, le bismuth, le bore, l'indium et le cerium, pour oxyder le propane selon la
15 réaction rédox (1) suivante :



- 20 ce procédé étant caractérisé en ce que l'on fait également passer le mélange gazeux sur un co-catalyseur de formule (II)



25 dans laquelle :

- a' est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- c' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- d' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- 30 - e' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- f' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- g' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- h' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- i' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- 35 - j' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- k' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- l' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;

- m' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ; et
- n' est compris entre 0 et 1, bornes incluses.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel, dans le co-catalyseur de formule (II) :

- a' est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ;
- b' est compris entre 0,2 et 1,6, bornes incluses ;
- c' est compris entre 0,3 et 1,6, bornes incluses ;
- d' est compris entre 0,1 et 0,6, bornes incluses ;
- e' est compris entre 0,006 et 0,01, bornes incluses ;
- f' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- g' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- h' est compris entre 0,01 et 1,6, bornes incluses ;
- i' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- j' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- k' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- l' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- m' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ; et
- n' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses.

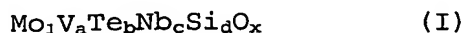
20

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel les proportions des éléments du catalyseur satisfont aux conditions suivantes :

- $0,25 < r_{Mo} < 0,98$
- $0,003 < r_V < 0,5$
- $0,003 < r_{Te} < 0,5$
- $0,003 < r_X < 0,5$

dans lesquelles r_{Mo} , r_V , r_{Te} et r_X représentent les fractions molaires, respectivement, de Mo, V, Te et X, par rapport à la somme des nombres de moles de tous les éléments du catalyseur, à l'exception de l'oxygène.

4. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel le catalyseur répond à la formule (I) suivante :



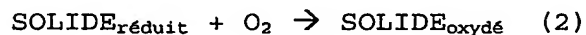
dans laquelle :

- a est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
 - b est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
 - 5 - c est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
 - d est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ; et
 - x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation.
- 10 5. Procédé selon la revendications 4, dans lequel, dans la formule (I) :
- a est compris entre 0,09 et 0,8, bornes incluses ;
 - b est compris entre 0,04 et 0,6, bornes incluses ;
 - c est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ; et
 - 15 - d est compris entre 0,4 et 1,6, bornes incluses.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel on utilise un rapport massique du catalyseur au co-catalyseur supérieur à 0,5 et de préférence d'au moins 1.
- 20 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le catalyseur et le co-catalyseur sont mélangés.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le catalyseur et le co-catalyseur se présentent sous la
- 25 forme de grains, chaque grain comprenant à la fois le catalyseur et le co-catalyseur.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel on conduit la réaction rédox (1) à une température de 200 à
- 30 500°C et de préférence de 250 à 450°C.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel on conduit la réaction rédox (1) sous une pression de
- 35 $1,01 \cdot 10^4$ à $1,01 \cdot 10^6$ Pa (0,1 à 10 atmosphères) et de préférence de $5,05 \cdot 10^4$ à $5,05 \cdot 10^5$ Pa (0,5-5 atmosphères).

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel on conduit la réaction rédox (1) avec un temps de séjour de 0,01 à 90 secondes et de préférence de 0,1 à 30 secondes.

5 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'une fois que la composition solide est au moins partiellement passée à l'état réduit, on conduit la régénération de ladite composition solide selon la réaction (2) :

10



par chauffage en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène à une température de 250 à 500°C, pendant le temps
15 nécessaire à la réoxydation de la composition solide.

13. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'on conduit la réaction rédox (1) et la régénération dans un dispositif à deux étages, à savoir un réacteur et un régénérateur qui fonctionnent
20 simultanément et dans lesquels alternent périodiquement deux charges de composition solide.

14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que
25 l'on conduit la réaction rédox (1) et la régénération dans un même réacteur en alternant les périodes de réaction et de régénération.

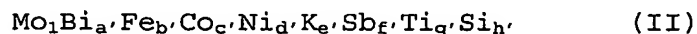
15. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que
30 l'on conduit la réaction rédox (1) et la régénération dans un réacteur à lit transporté.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le propylène produit et/ou le propane n'ayant pas
35 réagi sont recyclés à l'entrée du réacteur.

17. Composition solide catalytique comprenant :

a) un catalyseur comprenant du molybdène, du vanadium, du tellure, de l'oxygène et au moins un autre élément X choisi parmi le niobium, le tantale, le tungstène, le titane, l'aluminium, le zirconium, le chrome, le manganèse, le fer, le ruthénium, le cobalt, le rhodium, le nickel, le palladium, le platine, l'antimoine, le bismuth, le bore, l'indium et le cerium ; et

b) un co-catalyseur de formule (II)

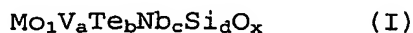


dans laquelle :

- a' est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- c' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- d' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- e' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- f' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- g' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- h' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- i' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- j' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- k' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- l' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- m' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ; et
- n' est compris entre 0 et 1, bornes incluses.

18. Composition solide catalytique selon la revendication 17, dans laquelle :

i) le catalyseur répond à la formule (I) suivante :



dans laquelle :

- a est compris entre 0,006 et 1 et de préférence entre 0,09 et 0,8, bornes incluses ;

25

- b est compris entre 0,006 et 1 et de préférence entre 0,04 et 0,6, bornes incluses ;
 - c est compris entre 0,006 et 1 et de préférence entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ;
 - 5 - d est compris entre 0 et 3,5 et de préférence entre 0,4 et 1,6, bornes incluses ; et
 - x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation ; et
- 10 ii) dans le co-catalyseur de formule (II) :
- a' est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ;
 - b' est compris entre 0,2 et 1,6, bornes incluses ;
 - c' est compris entre 0,3 et 1,6, bornes incluses ;
 - d' est compris entre 0,1 et 0,6, bornes incluses ;
 - 15 - e' est compris entre 0,006 et 0,01, bornes incluses ;
 - f' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
 - g' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
 - h' est compris entre 0,01 et 1,6, bornes incluses ;
 - i' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
 - 20 - j' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
 - k' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
 - l' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
 - m' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ; et
 - n' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses.

25

19. Composition solide catalytique selon la revendication 17 ou la revendication 18 se présentant sous la forme de grains, chaque grain comprenant à la fois le catalyseur et le co-catalyseur.

30

20. Utilisation d'une composition solide selon l'une des revendications 17 à 19 dans la fabrication d'acide acrylique à partir du propane.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
5 juin 2003 (05.06.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2003/045886 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C07C 57/05, B01J 23/28, C07C 51/215

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2002/004089

(22) Date de dépôt international :
28 novembre 2002 (28.11.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/15524 30 novembre 2001 (30.11.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATO-
FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DUBOIS,
Jean-Luc [FR/FR]; 190, rue du Coteau, F-69390 Millery
(FR). SERREAU, Stéphanie [FR/FR]; 25bis, rue de la
Sarraz, F-69600 Oullins (FR). JACQUEL, Julien [FR/FR];
105, route de Creutzwald, F-57880 Ham sous Varsberg
(FR).

(74) Mandataires : POCHART, François etc.; Cabinet
Hirsch-Pochart, 34, rue de Bassano, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US
seulement

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 12 février 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ACRYLIC ACID FROM PROPANE IN THE ABSENCE OF MOLECULAR OXYGEN

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'ACIDE ACRYLIQUE A PARTIR DE PROPANE ET EN L'ABSENCE D'OXY-
GENE MOLECULAIRE

(57) Abstract: The invention concerns a method for producing acrylic acid from propane in the absence of molecular oxygen. Said method is characterized in that it consists in passing a gas mixture free of molecular oxygen and comprising propane, water vapour, as well as, optionally, an inert gas, over a catalyst including molybdenum, vanadium, tellurium, oxygen and at least another element X selected among niobium, tantalum, tungsten, titanium, aluminium, zirconium, chromium, manganese, iron, ruthenium, cobalt, rhodium, nickel, palladium, platinum, antimony, bismuth, boron, indium and cerium, and on a co-catalyst of formula (II): $\text{Mo}_x\text{Bi}_y\text{Fe}_z\text{Co}_t\text{Ni}_d\text{K}_e\text{Sb}_f\text{Ti}_g\text{Si}_h\text{Ca}_i\text{Nb}_j\text{Te}_k\text{Pb}_l\text{W}_m\text{Cu}_n$. The invention also concerns a solid catalytic composition comprising said catalyst and co-catalyst and the use of said composition for producing acrylic acid from propane.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de production d'acide acrylique à partir de propane en l'absence d'oxygène moléculaire. Selon ce procédé, on fait passer un mélange gazeux dépourvu d'oxygène moléculaire et comprenant du propane, de la vapeur d'eau, ainsi que, le cas échéant, un gaz inerte, sur un catalyseur comprenant du molybdène, du vanadium, du tellure, de l'oxygène et au moins un autre élément X choisi parmi le niobium, le tantale, le tungstène, le titane, l'aluminium, le zirconium, le chrome, le manganèse, le fer, le ruthénium, le cobalt, le rhodium, le nickel, le palladium, le platine, l'antimoine, le bismuth, le bore, l'indium et le cerium, ainsi que sur un co-catalyseur de formule (II) $\text{Mo}_x\text{Bi}_y\text{Fe}_z\text{Co}_t\text{Ni}_d\text{K}_e\text{Sb}_f\text{Ti}_g\text{Si}_h\text{Ca}_i\text{Nb}_j\text{Te}_k\text{Pb}_l\text{W}_m\text{Cu}_n$. (II). L'invention concerne également une composition solide catalytique comprenant lesdits catalyseur et co-catalyseur ainsi que l'utilisation de cette composition dans la fabrication d'acide acrylique à partir du propane.

WO 2003/045886 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR 02/04089

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C57/05 B01J23/28 C07C51/215

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 608 838 A (MITSUBISHI CHEM IND) 3 August 1994 (1994-08-03) cited in the application the whole document ---	1, 17, 20
A	US 6 281 384 B1 (STOJANOVIC MIREILLE ET AL) 28 August 2001 (2001-08-28) the whole document ---	1, 17, 20
A	WO 01 04079 A (STOJANOVIC MIREILLE ; ATOCHEM ELF SA (FR); HECQUET GERARD (FR); KOT) 18 January 2001 (2001-01-18) the whole document ---	1, 17, 20
A	US 4 341 717 A (CALLAHAN JAMES L ET AL) 27 July 1982 (1982-07-27) the whole document -----	1, 17, 20

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 August 2003

Date of mailing of the international search report

28/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

DeLanghe, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No
PCT/FR/04089

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0608838	A	03-08-1994	JP 3237314 B2	10-12-2001
			JP 7010801 A	13-01-1995
			JP 3334296 B2	15-10-2002
			JP 6279351 A	04-10-1994
			DE 69402567 D1	22-05-1997
			DE 69402567 T2	27-11-1997
			EP 0608838 A2	03-08-1994
			US 5380933 A	10-01-1995
US 6281384	B1	28-08-2001	TW 490456 B	11-06-2002
WO 0104079	A	18-01-2001	WO 0104079 A1	18-01-2001
			AU 2318801 A	30-01-2001
US 4341717	A	27-07-1982	US 4152393 A	01-05-1979

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 02/04089A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07C57/05 B01J23/28 C07C51/215

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C07C B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 608 838 A (MITSUBISHI CHEM IND) 3 août 1994 (1994-08-03) cité dans la demande le document en entier ---	1, 17, 20
A	US 6 281 384 B1 (STOJANOVIC MIREILLE ET AL) 28 août 2001 (2001-08-28) le document en entier ---	1, 17, 20
A	WO 01 04079 A (STOJANOVIC MIREILLE ; ATOCHEM ELF SA (FR); HECQUET GERARD (FR); KOT) 18 janvier 2001 (2001-01-18) le document en entier ---	1, 17, 20
A	US 4 341 717 A (CALLAHAN JAMES L ET AL) 27 juillet 1982 (1982-07-27) le document en entier -----	1, 17, 20

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 août 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/08/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Delanghe, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 02/04089

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0608838	A	03-08-1994	JP	3237314 B2	10-12-2001
			JP	7010801 A	13-01-1995
			JP	3334296 B2	15-10-2002
			JP	6279351 A	04-10-1994
			DE	69402567 D1	22-05-1997
			DE	69402567 T2	27-11-1997
			EP	0608838 A2	03-08-1994
			US	5380933 A	10-01-1995
US 6281384	B1	28-08-2001	TW	490456 B	11-06-2002
WO 0104079	A	18-01-2001	WO	0104079 A1	18-01-2001
			AU	2318801 A	30-01-2001
US 4341717	A	27-07-1982	US	4152393 A	01-05-1979